

PAT-NO: JP404074870A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04074870 A
TITLE: ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

PUBN-DATE: March 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAMOTO, KANICHIROU	
TAKEDA, TERUBUMI	

INT-CL (IPC): C23C018/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a Cu plating film free from alkali metals and having superior electrical characteristics by electroless plating by using a chelate compd. composed of an aminocarboxylic acid and a cupric ion as a Cu ion source and hydrazine as a Cu ion **reducing** agent in an electroless Cu plating bath.

CONSTITUTION: An aminocarboxylic acid such as glycine, serine or aspartic acid as a chelating agent, a Cu compd. such as cupric hydroxide, basic copper carbonate or **copper amine** complex salt and a Cu ion **reducing** agent such as hydrazine hydrate or neutral hydrazine sulfate are put in water at about 40°C and uniformly stirred to form a chelate compd. and to prepare an aq. soln. of pH>7.5. This soln. is used as an electroless Cu plating bath and Cu is **deposited** by electroless plating on the surface of an electrical nonconductor such as plastics, glass or ceramics to form a Cu plating film free from alkali metals deteriorating the electrical characteristics of the plating film.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-74870

⑤ Int. Cl.⁵
C 23 C 18/40識別記号 庁内整理番号
6919-4K

④ 公開 平成4年(1992)3月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

④ 発明の名称 無電解銅めっき液

② 特 願 平2-186726

② 出 願 平2(1990)7月13日

⑦ 発 明 者 山 本 観 一 郎 神奈川県藤沢市亀井野2-41-9
⑦ 発 明 者 武 田 光 史 神奈川県藤沢市辻堂西海岸1-6
⑦ 出 願 人 荏原ユーザイト株式 東京都台東区東上野2丁目18番8号
会社
⑦ 代 理 人 弁理士 板 井 一 穂

明 細 書

1. 発明の名称

無電解銅めっき液

2. 特許請求の範囲

アミノカルボン酸と第二銅イオンとから形成されたキレート化合物およびヒドラジンもしくは還元性ヒドラジン化合物を含有するpH 7.5以上の水溶液であってアルカリ金属イオンを実質的に含有しないことを特徴とする無電解銅めっき液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無電解銅めっき液に関するものである。
(従来の技術)

無電解銅めっき液は、電子回路基板、その他各種電子部品の製作に、近年需要が増加している。

従来の無電解銅めっき液は、通常、第二銅イオン、銅イオンを安定な溶液状態に保つためのキレート剤、キレート化合物を形成している銅イオンを金属銅に還元するための還元剤、およびめっき液をアルカリ性に保って安定な銅キレート化合物を形成させるのに必要

なアルカリ等からなる。多くの場合、銅イオン源としては硫酸銅、塩化第二銅、酸化物銅等が使われ、キレート剤としてはEDTAナトリウム塩、ロッシェル塩、クワドロール等が使われ、また還元剤としてはホルマリン、パラホルムアルデヒド、次亜リン酸、ジメチルアミンボラン等が使われている。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いるのが普通である。しかしながら、pH調整剤やキレート剤としてアルカリ金属化合物が使われた従来の無電解銅めっき液は、得られる銅めっき皮膜中にアルカリ金属が混入して電気特性を悪くすることが指摘されている。また、還元剤としてホルマリンやパラホルムアルデヒドを用いたものは、毒性が問題になるほかカニツアロ反応により自己分解するので取り扱いが難しいし、次亜リン酸やジメチルアミンボランを用いたものは、リンやホウ素がめっき皮膜に混入して電気特性を悪くするという欠点がある。

特開昭51-47535号公報や特公昭56-43110号公報には、そこに開示されている無電解銅めっき液のための還元剤の例としてヒドラジンが記載され

ているが、ヒドラジンは還元性が強く、極めて不安定な物質なので、めっき液の安定性確保とめっき反応の制御が困難なため、実際に使われた例はない。また、pH調整にアルカリの使用を必要とするので、それともなう上述のような問題点を有する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来の無電解銅めっき液が上述のような問題点を有するものであったことに鑑み、めっき皮膜にアルカリ金属が混入する恐れがなく取り扱いも容易な無電解銅めっき液を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明が提供する無電解銅めっき液は、アミノカルボン酸と第二銅イオンとから形成されたキレート化合物を銅源として含有し、ヒドラジンもしくは還元性ヒドラジン化合物を還元剤として含有するpH 7.5以上の水溶液であって、アルカリ金属化合物はpH調整剤としてもキレート剤としても使用しないことにより、アルカリ金属イオンを実質的に含有しないことを特徴とする。

本発明の無電解銅めっき液に必要な7.5以上のpH

することが難しいので、適当でない。

還元剤として用いるヒドラジン化合物としては、水加ヒドラジン $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、中性硫酸ヒドラジン $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 等が適当である。

上述のような原料化合物から本発明の無電解銅めっき液を調製するには、約40℃以下の水に各原料化合物を投入して、均一な溶液が形成されるまで攪拌する。水酸化第二銅は、それだけでは水中に溶けないが、アミノカルボン酸を添加して攪拌を続けることにより、キレート化合物を形成して溶解する。

各成分の適当な濃度は、アミノカルボン酸が0.2～0.7 mol/l (好ましくは0.3～0.4 mol/l)、第二銅化合物が銅イオンとして約0.02～0.1 mol/l (好ましくは0.03～0.05 mol/l)、ヒドラジン化合物が約0.05～0.3 mol/l (好ましくは0.07～0.15 mol/l)である。

調製されためっき液は、常温で安定であり、組成にもよるが、2～3週間から2～3カ月間保存できる。冷蔵所に保存すれば、半年間は保存可能である。

本発明の無電解銅めっき液は、プラスチック、ガラ

は、すべてアミノカルボン酸、銅化合物およびヒドラジン化合物の選択的組み合わせにより達成される。pHが7.5よりも低いときは、銅皮膜を析出させるのに好適pHの場合よりも著しい高い温度(80～90℃)に加熱しなければならない。また、高温にしたとしても、析出速度が遅く、十分なめっき厚を得るのに約4～5倍の時間を必要とするようになる。

キレート剤として用いるアミノカルボン酸としては、脂肪族モノアミノモノカルボン酸(たとえばグリシン、アラニン、ロイシン)、脂肪族オキシアミノ酸(たとえばセリン)、脂肪族モノアミノジカルボン酸(たとえばアスパラギン酸、グルタミン酸)、ジアミノモノカルボン酸(たとえばリシン、アルギニン)、芳香族核を持つアミノ酸(たとえばフェニルアラニン)、複素環を持つアミノ酸(たとえばヒスチジン)などが適当である。ただし、これらのアミノカルボン酸のアルカリ金属塩を用いることはできない。

銅化合物としては水酸化第二銅、塩基性炭酸銅、銅アミン錯塩等が適当である。硫酸銅のような強酸の塩は、アルカリを加えることなしには必要なpHを実現

ス、セラミックスなど、従来の無電解銅めっき液によるめっきが可能であったすべての素材に使用可能である。その場合、めっき対象物は、無電解銅めっきの常法に従い、望ましくはアルカリ洗浄やアルカリ電解洗浄による脱脂、活性酸処理等を行う。プリント配線板の場合は、さらにソフトエッチング、活性化、プレディッピング、キャタライジング、アクセレーティングなどの前処理を必要に応じて施す。

その後、約60～80℃に加熱した本発明の無電解銅めっき液中に約5～60分間浸漬すると、ヒドラジン化合物による還元反応が始まって金属銅が析出し、めっきが行われる。

(実施例)

以下、実施例および比較例を示して本発明を説明する。

銅源として水酸化第二銅を用い、還元剤として水加ヒドラジンを用い、またキレート剤として表1に示したような化合物を用いて、銅イオン濃度0.04 mol/l、ヒドラジン濃度0.1 mol/lの無電解銅めっき液を調製した(キレート剤濃度は表中に記載した)。

表 1

	キレート剤	濃度 (mol/l)
実施例 1	グリシン	0.4
" 2	ロイシン	0.4
" 3	セリン	0.4
" 4	アスパラギン酸	0.4
" 5	アルギニン	0.3
" 6	フェニルアラニン	0.3
" 7	ヒスチジン	0.3
比較例 1	DL-リンゴ酸ナトリウム	0.2
" 2	クエン酸 3 ナトリウム	0.2
" 3	グルコン酸ナトリウム	0.1
" 4	ロッセル塩	0.14
" 5	EDTA-2 ナトリウム	0.1

上記各めっき液による無電解銅めっきを行なった。

なお、めっき対象物はパラジウムを真空蒸着したのち常法によるアルカリ浸漬洗浄、硫酸系活性酸による前処理を施した。めっきは、温度 70℃ のめっき液に 20 分間浸漬することにより行なった。

めっき液の安定性および銅皮膜の析出状況は表 2 の

通りであった。

表 2

	めっき液安定性	銅皮膜の析出
実施例 1	良好	良好
" 2	良好	良好
" 3	良好	良好
" 4	良好	良好
" 5	良好	良好
" 6	良好	良好
" 7	良好	良好
比較例 1	良好	銅の析出を生じない
" 2	良好	銅の析出を生じない
" 3	昇温前に自己分解	
" 4	昇温前に自己分解	
" 5	良好	銅の析出を生じない

また、実施例 1 によるめっき皮膜について、ナトリウムおよびカリウムを定量するとともに電気抵抗を測定した。

比較のため、還元剤としてホルマリンを用いた下記組成の無電解銅めっき液（比較例 6）によるめっき皮

膜についても同様の分析と試験を行なった。

酸化第二銅	0.04 mol/l
EDTA-2 ナトリウム	0.057 mol/l
ホルマリン	0.1 mol/l
水酸化ナトリウム	0.11 mol/l

結果は表 3 のとおりであった。

表 3

めっき液	ナトリウム	カリウム	電気抵抗
実施例 1	検出せず	検出せず	1.9 mΩ・cm
比較例 6	100-100ppm	100-150ppm	2.8 mΩ・cm

（発明の効果）

上述のように、本発明によればアルカリ金属混入の無い電気特性の優れた無電解銅めっき皮膜を得ることができ、俗管理も容易である。

代理人 弁理士 坂 井 一 雄